

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-257855

(43)Date of publication of application : 13.10.1989

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08

---

(21)Application number : 63-086975

(71)Applicant : MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1988

(72)Inventor : KAWAKUBO HIDEKI  
KIDA SUEO  
YASUNO MASAHIRO  
MACHIDA JUNJI

---

## (54) TONER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner having superior electrostatic chargeability, fixability and cleanability by adhering and fixing fine particles having specified characteristics on the surfaces of core particles contg. a colorant and having specified characteristics.

CONSTITUTION: Fine particles having 60W150° C glass transition point (Tg) are adhered and fixed on the surfaces of core particles contg. the colorant and having ≤150° C softening point (Tm) and 3,000W20,000 number average molecular weight (Mn) to obtain the toner. The fine particles are firmly fixed on the surfaces of the core particles and the toner has a rugged structure formed by coating the surfaces of the core particles with the fine particles retaining the original spherical shape. The average particle size of the core particles is regulated to ≤20μm and that of the fine particles to 0.1W1μm, preferably 0.2W0.8μm. The toner has superior electrostatic chargeability, cleanability and fixability especially at low temp.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-257855

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 9/08

識別記号

3 2 1

庁内整理番号

7265-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)10月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 トナー

⑰ 特 願 昭63-86975

⑱ 出 願 昭63(1988)4月7日

⑲ 発 明 者 川 久 保 秀 樹 大阪府八尾市湍川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
⑲ 発 明 者 木 田 末 男 大阪府八尾市湍川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
⑲ 発 明 者 安 野 政 裕 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内  
⑲ 発 明 者 町 田 純 二 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内  
⑳ 出 願 人 松本油脂製薬株式会社 大阪府八尾市湍川町2丁目1番3号  
㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

トナー

2. 特許請求の範囲

1. 着色剤を含有した芯粒子表面に微小粒子を付着固定してなるトナーにおいて、芯粒子の軟化点(T<sub>m</sub>)が150℃以下、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が3000~20000であり、微小粒子のガラス転移点(T<sub>g</sub>)が60~150℃であることを特徴とするトナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は静電潜像現像用トナーに関する。

従来技術およびその課題

従来、静電潜像現像用トナーは、熱可塑性樹脂、着色剤、その他の添加剤を熔融混練し、その混練物を粉碎分級し、所望の粒径分布を有するようにして製造している。

しかし、かかる粉碎分級型トナーは小粒径化が困難であり、個々のトナーの形状が一定しておら

ず流動性が悪い。

今日、複写機が広く普及するにいたり、ますます高品位画像、高速現像が要求されるようになり、その要求を満たすため、トナーには小粒径化、高流動性が必要とされ、従来の粉碎分級型トナーではそれらの要求に答えることは困難である。

そこで、粉碎分級型トナーにかわって、小粒径化が可能であり、粒子が球状に形成される懸濁重合トナーが提案されている。

懸濁重合トナーは形状が球状であるため流動性がよく、球形が小さいため高品位画像形成に適している。

しかし、トナーの摩擦帯電時、その形状故にキャリアとの接触確率が小さくなり摩擦帯電性が悪く、また感光体上の残存トナーをクリーニングする際、小粒径球状であるが故にトナーはクリーニングブレードと感光体との間をすりぬけやすくクリーニング性に劣る。

さらに、高速現像および省エネルギーの観点から、低温定着可能なトナーが望まれるが、係るト

ナーは低軟化点樹脂で構成されており、耐熱性がなく、トナーの凝集等が問題となる。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであって、懸濁重合粒子の特性をいかし、かつ帯電性、クリーニング性、定着性、特に低温定着性にも優れたトナーを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

すなわち、本発明は着色剤を含有した芯粒子表面に微小粒子を付着固定してなるトナーにおいて、芯粒子の軟化点 ( $T_m$ ) が  $150^{\circ}\text{C}$  以下、数平均分子量 ( $M_n$ ) が  $3000 \sim 20000$  であり、微小粒子のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする静電潜像現像用トナーに関する。

芯粒子表面に微小粒子を付着固定してなる静電荷現像用トナーは、少なくともビニル系単量体を水溶液中において懸濁重合せしめてなる芯粒子表面に、ビニル系単量体を水溶液中でソープフリー乳化重合せしめてなり、両粒子を水溶性開始剤を

用いて付着固定することにより得られる。

本発明のトナーは芯粒子の表面上に微小粒子が強固に付着固定され、凹凸が付与された構造をしている。その凹凸は微小粒子の有する球状の形態が保持された状態で微小粒子が芯粒子の表面を被覆して形成される。本発明のトナーはその凹凸性ゆえに、キャリアとの接触確率が高められ良好な帯電性が得られるとともに、トナーのクリーニング性が改良される。

本発明においては定着性と耐熱性の両機能を付与するために芯粒子と微小粒子とに異なる物性の材質により構成する。

耐熱性を付与するため、微小粒子をガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$  である樹脂より構成する。 $T_g$  が  $60^{\circ}\text{C}$  より低いもので構成すると耐熱性やトナー凝集性が問題であり、 $T_g$  が  $150^{\circ}\text{C}$  より高いもので構成すると定着性、特に低温定着性が問題である。

良好な定着性を付与するため、芯粒子を軟化点 ( $T_m$ ) が  $150^{\circ}\text{C}$  以下であり、数平均分子量 ( $M$

-3-

$n$ ) が  $3000 \sim 20000$ 、好ましくは  $4000 \sim 12000$  である低軟化点樹脂で構成する。

芯粒子および微小粒子の上記諸物性がすべて満たされたとき本発明の目的、効果を達成できる。上記諸物性の一つでも満たさない場合は耐熱性と定着性、特に低温定着性の両機能を備えた良好なトナーを得ることができない。

さらにトナーの定着性を高めるためには、芯粒子の樹脂を重量平均分子量 ( $M_w$ ) の数平均分子量 ( $M_n$ ) に対する比で表される分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が  $1.0 \sim 7.0$ 、好ましくは  $1.5 \sim 5.0$ 、より好ましくは  $2.0 \sim 4.0$  になるように調整する。

しかして、本発明は微小粒子を耐熱性のある樹脂で構成することにより、定着性と耐熱性の両得性を兼ね備えたトナーの調製が可能となる。特に芯粒子を軟化点が  $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$  であり、分子量分布が  $2.0$  以下、さらに好ましくは  $1.0$  以下の樹脂で構成したトナーは、定着時に加熱の必要性のない圧力定着が可能となる。

芯粒子は例えば懸濁重合法により形成される。

-4-

懸濁重合法は重合性単量体をその単量体を溶解しない媒体とを強くかきまぜながら、単量体に可溶性の開始剤を加えてラジカル重合を行う方法で、攪拌条件で生成する粒子の大きさを容易に調整することができる。

微小粒子は例えばソープフリー乳化重合法により製造される。

ソープフリー乳化重合法は乳化重合系から乳化剤を除いた処方で、水相で発生した開始剤ラジカルが水相に僅かに溶けているモノマーを結合してゆきやがて不溶化し粒子核を形成する。この重合法で作製される粒子は一般に乳化重合より粒径が大きく ( $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ ) で、粒径分布が狭い。

ソープフリー乳化重合法は、上記懸濁重合法が①分散媒 (普通、水) に対する溶解性が小さいモノマーを攪拌により分散媒中に分散させ、あらかじめモノマーに溶解しておいた重合開始剤 (油溶性開始剤) を用いて各分散油滴中で重合を進行させる；②重合中粒子間の合を防ぐために、界面活性剤等の分散安定剤が用いられる；③粒径は  $1 \sim$

-5-

-6-

100  $\mu\text{m}$  以上で粒径分布が広い点等で異なる。

ソープフリー乳化重合法は粒径が0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲で制御でき、また粒径分布がシャープな粒子が達成される点が、懸濁重合法では達成できない点であり、芯粒子の表面に微小粒子を付着させるには微小粒子の粒径や均一性が要求されるので、ソープフリー乳化重合法により調製する。

芯粒子および微小粒子調製時には単量体および重合開始剤の他に、その他所望の各種添加剤、例えばオフセット防止剤、荷電制御剤、その他所望の各種添加剤を添加してもよい。オフセット防止剤、荷電制御剤は微小粒子中に含有させるほうが、それら添加剤の本来の機能を発揮しうるために有効である。

芯粒子の大きさは、平均粒径が20  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは2~15  $\mu\text{m}$  に調製する。20  $\mu\text{m}$  より大きいと画質、帯電性に劣る。

微小粒子の大きさは、平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2~0.8  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.2~0.6  $\mu\text{m}$  のものを使用する。微小粒子の平

均粒径が0.1  $\mu\text{m}$  より小さいと芯粒子表面に本発明の目的にそう凹凸を設けにくい。また耐熱性付与の観点から、微小粒子層の厚みが薄いため、十分にその目的を達成することはできない。微小粒子の平均粒径が1  $\mu\text{m}$  より大きいときは、微小粒子を芯粒子の表面に均一に付着させることが困難となり、表面被服率が低下し、トナーククリーニング性、耐久性等が十分に改良されず、耐熱性付与を目的とする場合、芯粒子の影響を受け易くなる。さらに微小粒子の大きさゆえに、その粒子を芯粒子表面に強固に付着固定させることが困難となる。

本発明の芯粒子および微小粒子の調製には、両者同様の単量体を使用することができ、係る単量体としてはビニル系モノマーを挙げることができ、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクタルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-

-7-

ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレンが最も好ましい。他のビニル系モノマーとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、

酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル

-8-

酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルアクリルアミドなどのような(メタ)アクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、ビニルナフタリン類を挙げることができる。なお、芯粒子に用いられる合成樹脂としてはこれらのビニル系モノマーは単独で用いた単独重合体であっても、あるいは複数組合せた共重合体であってもよい。

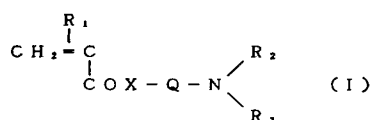
またビニル系モノマーとしては、含窒素極性官能基を有するモノマーあるいはフッ素を有するモノマー成分を、単独であるいは上記したモノマーとの組み合わせで使用することもできる。このよ

-9-

-10-

うな活性基を有する単量体から微小粒子を構成すると、この微小粒子自体が帯電制御の働きをするために、荷電制御剤は芯粒子中に含ませるより少ない量で所望の帯電性を付与することが可能となる。

含窒素極性官能基は正荷電制御に有効であり、  
含窒素極性官能基を有するモノマーとしては、下  
記一般式(I)



(式中、 $R_1$ は水素またはメチル基、 $R_2$ および  
 $R_3$ は水素または炭素数1~20のアルキル基、  
 $X$ は酸素原子または窒素原子、 $Q$ はアルキレン基  
またはアリレン基である。)

で表わされるアミノ(メタ)アクリル系モノマーがある。

アミノ(メタ)アクリル系モノマーの代表例として、*N,N*-ジメチルアミノメチル(メタ)アク

リート、N,N-ジエチルアミノメチル(メタ)ア  
 クリレート、N,N-ジメチルアミノ(メタ)ア  
 クリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)  
 アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル  
 (メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブ  
 チル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジメチルア  
 ミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジ  
 エチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-  
 N,N-ジプロピルアミノフェニル(メタ)アクリ  
 レート、p-N,N-ジブチルアミノフェニル(メ  
 タ)アクリレート、p-N-ラウリルアミノフェニ  
 ル(メタ)アクリレート、p-N-ステアリルアミ  
 ノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジメ  
 チルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N,  
 N-ジエチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、  
 p-N,N-ジプロピルアミノベンジル(メタ)アク  
 リレート、p-N,N-ジブチルアミノベンジル(メ  
 タ)アクリレート、p-N-ラウリルアミノベンジ  
 ル(メタ)アクリレート、p-N-ステアリルアミ  
 ノベンジル(メタ)アクリレートなどが例示される。

さらに、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジエチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジブチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジブチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジエチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジプロピルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジブチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ラウリルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ステアリルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド等が例示される。

フッ素原子は負荷電制御に有効であり、フッ素含有モノマーとしては特に制限はないが、例えば、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロアミルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタフルオロデシルアクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく例示される。このほかトリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンなどの使用が可能である。

本発明の静電潜像現像用トナーにおける芯粒子に含有される着色剤としては、以下に示すような有機ないし無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリン・ブラック、活性炭などがある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザーイエローG、バンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブ

リリアントカーミン3Bなどがある。

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化合物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイターカーボン、タルク、アルミナホワイターなどがある。

また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種

-15-

染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベنگル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができる。

また、現像性を改良するため、マグネタイト、各種フェライト、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性粉を添加してもよい。

本発明においては、芯粒子および/または微小粒子、好ましくは微小粒子にオフセット防止剤を含有させてもよい。

本発明の芯粒子あるいは微小粒子に含有させるオフセット防止剤としてはポリオレフィン系ワックス、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、あるいは酸化型のポリプロピレン、酸化型のポリエチレン等を挙げることができる。

ポリオレフィン系ワックスの具体例としては、例えば、Hoechst Wax PE520、Hoechst Wax PE130、Hoechst Wax PE190(ヘキスト社製)、三井ハイワックス200、三井ハイワックス210、三井ハイワッ

-17-

-16-

ス210M、三井ハイワックス220、三井ハイワックス220M(三井石油化学工業社製)、サンワックス131-P、サンワックス151-P、サンワックス161-P(三洋化成工業社製)などのような非酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wax PED121、Hoechst Wax PED153、Hoechst Wax PED521、Hoechst Wax PED522、Ceridust 3620、Ceridust VP130、Ceridust VP5905、Ceridust VP9615A、Ceridust TW9610F(ヘキスト社製)、三井ハイワックス420M(三井石油化学工業社製)、サンワックスE-300、サンワックスE-250P(三洋化成工業社製)などのような酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wachs PP230(ヘキスト社製)、ビスコール330-P、ビスコール550-P、ビスコール660-P(三洋化成工業社製)などのような非酸化型ポリプロピレンワックス、ビスコールTS-200(三洋化成工業社製)などのような酸化型ポリプロピレンワックスなどが例示される。

本発明に用いられるワックスとしては、数平均分子量(Mn)が10000~20000、軟化点(Tm)が80~150℃のものが用いられる。

-18-

Mnが1000以下あるいはTmが80℃以下であると、芯粒子および微小樹脂粒子における樹脂成分との均一な分散ができずに、トナー表面にワックス成分のみが溶出して、トナーの貯蔵あるいは現像時に好ましくない結果をもたらすおそれがあるばかりでなく、フィルミング等の感光体汚染を引き起こすおそれがあるためである。また、Mnが20000を超えるあるいはTmが150℃を越えると、樹脂との相溶性が悪くなるばかりでなく、耐高温オフセット法等のワックスを含有させる効果が得られない。

ワックス成分は、特に微小粒子に添加することが好ましく、微小樹脂粒子への添加量は、微小樹脂粒子の全重量の0.1〜20重量%、より好ましくは1〜15重量%であることが好ましい。すなわち、添加量が0.1重量%未満であると十分なオフセット防止効果を発揮できず、一方、添加量が20重量%を超えるものであると微小樹脂粒子における樹脂成分との均一な分散ができずに、トナー表面にワックス成分のみが溶出して、トナ

-19-

類、ケトン類などの合成ワックスならびにこれらの各種のワックスのブレンド物等と共に用いてもよい。

本発明に用いることのできる荷電制御剤としては正帯電性あるいは負帯電性いずれの荷電制御剤をも使用可能でトナーの用途により使い分ける。

正荷電性帯電制御剤としては、例えば

①ニグロシンベース EX

(オリエント化学(株)製)

②第4級アンモニウム塩 P-51

(オリエント化学(株)製)

③ニグロシン ポントロン N-01

(オリエント化学(株)製)

④スーダグチーフシュバルツ BB

(ソルベントブラック3:;Color Index 26150)

⑤フェットシュバルツHBN(C.I.NO.26150)

⑥ブリリアントスピリッツシュバルツTN

(ファルベン・ファブリケン・バイヤ社製)

⑦サボンシュバルツ X

(ファルベルケ・ヘキスト社製)

-21-

ーの貯蔵あるいは現像時に好ましくない結果をもたらすおそれがあるばかりでなく、フィルミング等の感光体汚染を引き起こすおそれがあるためである。なお、ワックス成分の添加量が微小樹脂粒子の20重量%に近いものであっても、トナー粒子全体に対するワックス成分の量は未だわずかなものであり、ワックス成分の高配合に起因する画質の過度の光沢等の問題は生じない。

ポリオレフィン系ワックスはその他のワックス、例えばフィッシャー・トロブシュワックスなどの合成炭化水素系ワックス; キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、水ろう、ホホバ油などの植物系ワックス; パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、ベトリラクトムなどの石油系ワックス; モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタンワックス誘導体などの変性ワックス; ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル等のシリコンオイル類; その他各種の脂肪酸類、酸アミド、酸イミド類、エステル

-20-

とくに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料などが挙げられ、また、負荷電性帯電制御剤としては、

①オイルブラック(Color Index 26150)

オイルブラック BY

(オリエント化学(株)製)

②ポントロン S-22

(オリエント化学(株)製)

③サリチル酸金属錯体 E-81

(オリエント化学(株)製)

④テオインジゴ系顔料

⑤銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体

⑥スピロンブラック TRH

(保土谷化学(株)製)

⑦ポントロン S34

(オリエント化学(株)製)

⑧ニグロシン SO

(オリエント化学(株)製)

⑨セレスシュバルツ (R)G

(ファルベン・ファブリケン・バイヤ社製)

-22-

## ⑩クロモーゲンシュバルツ E T O O

(C. I .NO.14645)

## ⑪アゾオイルブラック(R)

(ナショナル・アニリン社製)

などが挙げられる。

微小樹脂粒子がキャリアに対しニュートラルの場合、荷電制御剤を微小樹脂粒子中に添加することが望ましい。

これらの荷電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができるが、外殻層を構成する微小粒子に添加する荷電制御剤の添加量は、微小粒子を形成する合成樹脂100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。すなわち、添加量が0.001重量部未満であるとトナー粒子表面部に存在する荷電制御剤の量が少ないため、トナーの帯電量が不足し、一方、10重量部を越えるものであると外殻層より荷電制御剤が剥離し、キャリアの表面にスペント化したり、現像剤中に混入して耐刷性を劣化させたりするおそれがあるためである。

-23-

粒子が芯粒子表面から脱離しないように固定することができる。それは水溶性開始剤が芯粒子と微小粒子の両粒子中の未反応の単量体の重合を開始せしめ、両粒子間が重合反応を介して分子的に結合することが1つの理由として考えられる。

微小粒子を芯粒子表面に付着固定するときの条件、例えば水溶性開始剤の添加量、温度、反応時間等は、芯粒子および微小粒子の形成に用いた単量体の種類、ラジカル重合開始剤、反応時間等種々の条件を考慮にいれ、実使用時において微小粒子の芯粒子からの脱離による悪影響を受けない程度に強固に付着固定できる条件を適宜選定すればよい。

例示的には、水溶性開始剤を懸濁重合で得られた芯粒子に対して0.1重量%~20重量%、好ましくは1重量%~10重量%、より好ましくは2重量%~5重量%を添加して、60~80℃の温度で3~5時間程度でよい。水溶性開始剤の添加量が0.1重量%より少ないと乾燥後、芯粒子から微小粒子の脱離が問題となり、20重量%よ

微小粒子を芯粒子の表面に付着固定するには、所定量の芯粒子および微小粒子を水溶液に分散せしめ、水溶性重合開始剤を添加して行う。

微小粒子は芯粒子の外殻層を形成し、微小粒子の添加量は芯粒子100重量部に対して5~20重量部、好ましくは8~15重量部である。微小粒子の添加量が5重量部より少ないと芯粒子の表面を完全に被覆せず耐熱性、クリーニング性、帯電性に悪影響を与え、20重量部より多いと被覆しえない微小粒子が流動性、帯電性に悪影響を与える。

水溶性重合開始剤としては過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソプロピラミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩、硫酸第1鉄または過酸化水素等が使用される。

芯粒子および微小粒子の両粒子を混合攪拌するのみでも芯粒子表面に微小粒子を付着することができるが、水溶性重合開始剤を使用すると、その付着をより強固なものとし、乾燥や分級時に微小

-24-

り多いと芯粒子及び微小粒子同士の凝集が生じる。

本発明のトナーは適当なキャリアと配合して2成分現像剤とされうる。キャリアとしては公知のものを使用可能であり、通常トナーは現像剤の3~12重量%の割合で配合される。

本発明のトナーには流動性向上のために、流動化剤を添加(外添)混合してもよい。流動化剤としてはシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、シリカ、酸化アネミニウム混合物、シリカ・酸化チタン混合物等を挙げることができる。

また、クリーニング性向上のため、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸を外添してもよい。

以下本発明を実施例を用いて説明する。

芯粒子の製造方法芯粒子Aの製造

スチレン160g、ブチルメタクリレート90g、イソブチルアクリレート3g、ラウリルメルカプタン2g、シランカップリング剤[TS18311(東芝シリコン社製)]2g、カーボンブラック[2300(三菱化成社製)]10g、2, 2'-アゾビ



ス(イソブチロニトリル)6gをホモジェッター(特殊機化工業社製)を用いて、混合分散せしめ、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤として、メチルセルロース(メトセルK35LV:ダウケミカル社製)4%溶液60g、ジオクチルスルホサクシネートソーダ(ニッコールOTP-75:日光ケミカル社製)1%溶液5g、ヘキサメタリン酸ソーダ(和光純薬社製)0.3gをイオン交換水650gに溶解した水溶液中にホモジェッターを用い、上記の均一分散液を平均粒径5~15 $\mu$ mとなるようにホモジェッターの回転数を調整し、水中に懸濁せしめた。その懸濁液を四つ口フラスコに移し窒素置換の後、温度60℃、撹拌速度100rpmで24時間重合せしめて、固形分26%、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)53℃、軟化点(T<sub>m</sub>)80℃、M<sub>n</sub>=10000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.2、平均粒径11 $\mu$ mの芯粒子Aを得た。なお、各物性の測定は以下に記載した方法で行った。

固形分:山崎式赤外水分計を用いて測定した。  
ガラス転移点(T<sub>g</sub>):示差熱天秤を用いて測

定した。

軟化点(T<sub>m</sub>):パーフェクトオープンを用いて測定した。

数平均分子量(M<sub>n</sub>):浸透圧法を用いて測定した。

重量平均分子量(M<sub>w</sub>):超遠心分離を用いて測定した。

平均粒径:コールターカウンター法を用いて測定した。

#### 芯粒子Bの製造

ラウリルメルカプタンにかえ、ブチルメルカプタン3gを使用した以外は、芯粒子Aの製造と同様に芯粒子Bを調製した。

芯粒子Bは平均粒径11 $\mu$ m、固形分26%、T<sub>g</sub>52℃、軟化点65℃、M<sub>n</sub>=8000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.5であった。

#### 芯粒子Cの製造

スチレン160g、ブチルメタクリレート80g、ラウリルメルカプタン2g、シランカップリング剤1g、顔料(赤)8g、2,2'-アゾビス(2,

-27-

4-ジメチルパレロニトリル)3gを用いた以外芯粒子Aの製造方法と同様にカラーの芯粒子Cを得た。芯粒子Cは平均粒径11 $\mu$ m、固形分24%、T<sub>g</sub>71℃、軟化点120℃、M<sub>n</sub>=12000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=4.0であった。

#### 芯粒子Dの製造

スチレン160g、ブチルメタクリレート90g、イソブチルアクリレート20g、ブチルメルカプタン2g、シランカップリング剤1g、カーボンブラック10g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)6gを使用し、芯粒子Aの製造と同様に芯粒子Dを得た。芯粒子Dは平均粒径11 $\mu$ m、固形分29%、T<sub>g</sub>58℃、軟化点90℃、M<sub>n</sub>=9000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.7であった。

#### 芯粒子Eの製造

ラウリルメルカプタンのかわりに、 $\alpha$ -メチルステレンダイマー(日本油脂社製)1gを使用する以外は芯粒子Cの製造と同様に芯粒子Eを製造した。芯粒子Eは平均粒径11 $\mu$ m、固形分27

-28-

%、T<sub>g</sub>71℃、軟化点150℃、M<sub>n</sub>=17000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.5であった。

#### 芯粒子Fの製造

ラウリルメルカプタンのかわりにブチルメルカプタン2g、 $\alpha$ -メチルステレンダイマー(日本油脂社製)3gを使用する以外は芯粒子Cの製造と同様に芯粒子Fを製造した。芯粒子Fは平均粒径11 $\mu$ m、固形分26%、T<sub>g</sub>71℃、軟化点50℃、M<sub>n</sub>=7000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=8.5であった。

#### 芯粒子Gの製造

スチレン160g、ブチルメタクリレート70gを使用する以外は芯粒子Bの製造例と同様に芯粒子Gを製造した。芯粒子Gは平均粒径11 $\mu$ m、固形分26%、T<sub>g</sub>74℃、軟化点155℃、M<sub>n</sub>=13000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=4.5であった。

#### 芯粒子H~Kの製造

芯粒子Aの製造においてモノマー組成を下記表1に示した量を使用した以外は、芯粒子Aの製造と同様に芯粒子を製造し、下記特性(平均粒径、

-29-

-30-

固形分、 $T_g$ 、 $T_m$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ ）を有する芯粒子 H～K を得た。

表 1

芯粒子	H	I	J	K
スチレン	10	50	100	105
ブチルメタクリレート	20	30	50	90
イソブチルメタクリレート	260	160	60	30
ステアリン酸メタクリレート	5	20	—	—
粒径 ( $\mu m$ )	11	11	12	12
固形分	30	28	22	24
$T_g(^{\circ}C)$	-34	-12	30	53
$T_m(^{\circ}C)$	48	50	67	80
$M_n$	6500	8000	7800	9500
$M_w/M_n$	28	40	35	33

なお、表 2 に芯粒子 A～K の諸物性をまとめた。

表 2 (芯粒子物性)

芯粒子	固形分 (%)	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	$M_n$	$M_w/M_n$	粒径 ( $\mu m$ )
A	26	53	80	10000	22	11
B	26	52	65	8000	35	11
C	24	71	120	12000	40	11
D	29	58	90	9000	37	11
E	27	71	150	17000	35	11
F	26	71	50	7000	85	11
G	26	74	155	13000	45	11
H	30	-34	48	6500	28	11
I	28	-12	50	8000	40	11
J	22	30	67	7800	35	12
K	24	53	80	9500	33	12

#### 微小粒子の製造方法

##### 微小粒子 a の製造

過硫酸アンモニウム 0.4 g をイオン交換水 80 g に溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、窒素置換しながら、75 $^{\circ}C$  に加温し、メチルメタクリ

-31-

レート 200 g、メタクリル酸 8 g に溶解したものを投入し、攪拌速度 300 rpm で 6 時間重合せしめて、平均粒径 0.3  $\mu m$  均一粒子 a を得た。微小粒子 a のガラス転移点は 108 $^{\circ}C$  であった。

##### 微小粒子 b の製造

2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2 塩塩塩 0.3 g をイオン交換水 80 g に溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、窒素置換しながら、70 $^{\circ}C$  に加温し、メチルメタクリレート 200 g に溶解したものを投入し、攪拌速度 200 rpm で 3 時間重合せしめて、平均粒径 0.4  $\mu m$  の均一粒子 b を得た。微小粒子 b のガラス転移点は 105 $^{\circ}C$  であった。

##### 微小粒子 c の製造

過硫酸アンモニウム 0.2 g をイオン交換水 80 g に溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、窒素置換しながら、70 $^{\circ}C$  に加温し、スチレン 200 g を滴下ポートにより、2 時間で滴下し、滴下終了後 4 時間重合せしめ、平均粒径 0.8  $\mu m$  の均一粒子 c を得た。微小粒子 c のガラス転移点は 10

-33-

-32-

5 $^{\circ}C$  であった。

##### 微小粒子 d の製造

窒素置換した四つ口フラスコ中で、0.4  $\mu m$  の微小粒子 b を 20% 含むスラリー 200 g に、イオン交換水 760 g を加え、300 rpm 攪拌下に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 3 g を含むメチルメタクリレート 280 g を 1 時間かけて滴下したのち、70 $^{\circ}C$  で 6 時間保ち、平均粒径 1.2  $\mu m$  の均一粒子 d を得た。微小粒子 d のガラス転移点は 105 $^{\circ}C$  であった。

##### 微小粒子 e の製造

微小粒子 a の製造方法において、造粒時の攪拌速度を 1000 rpm とする以外は同様の組成方法で平均粒径 0.1  $\mu m$  の均一粒子 e を得た。微小粒子 e のガラス転移点は 108 $^{\circ}C$  であった。

##### 微小粒子 f の製造

微小粒子 a の製造方法において、メチルメタクリレート 100 g、メタクリル酸のかわりに、イソブチルアクリレート 45 g を使用した以外は微小粒子 A の製造と同様に平均粒径 0.3 の微小粒

-34-

子 f を製造した。微小粒子 f のガラス転移点は 44℃であった。

#### トナーの製造例

##### トナー 1 の製造

芯粒子 A の 26% スラリー 800g に微小粒子 a の 20% スラリーを 170g 加え、1000g のイオン交換水に分散せしめ、過硫酸アンモニウムを 5g 加えた。その分散液を四つ口フラスコに移し、窒素置換下 70℃、攪拌速度 160rpm で 5 時間反応し、濾過水洗した後、乾燥し、平均粒径 10～20μm の樹脂微小球を得た。

該樹脂微小球の軟化点は 60℃、安息角は 21度であり、50℃で一夜放置しても凝集は見られなかった。ここで、得られた粒子を、さらに風力分級することにより平均粒径 11.5μm のトナー 1 を得た。

##### トナー 2 ～ 12 の製造

トナー 1 の製造において芯粒子および微小粒子を表 3 に示した通りに変更する以外は、トナー 1 の製造と同様にトナー 2 ～ 12 を得た。

- 35 -

表 3

	トナー	芯粒子	微小粒子	種類	粒径 (μm)	極性
実施例 1	1	A	a	0.3	11.5	—
実施例 2	2	A	b	0.4	12	+
実施例 3	3	A	c	0.8	12.5	—
実施例 4	4	B	b	0.4	12	+
実施例 5	5	C	b	0.4	12	+
実施例 6	6	D	b	0.4	12	+
実施例 7	14	H	b	0.4	12	+
実施例 8	15	I	b	0.4	12	+
実施例 9	16	J	a	0.3	12.5	—
実施例 10	17	K	b	0.4	12	+
比較例 1	7	A	e	0.1	11	—
比較例 2	8	A	d	1.2	13	+
比較例 3	9	A	f	0.3	11.5	+
比較例 4	10	E	b	0.4	12	+
比較例 5	11	F	b	0.4	12	+
比較例 6	12	G	b	0.4	12	+
比較例 7	13	A	—	—	11	+
比較例 8	18	A	a	0.3	11.5	—

- 37 -

第 1 図にトナー 2 の粒子構造を示す写真を示した。大きさの尺度は写真中に示した。

##### トナー 13

トナー 13 は、微小粒子を付着させることなく、芯粒子 A のみでトナーとした。

第 2 図にトナー 13 の粒子構造を示す写真を示した。大きさの尺度は写真中に示した。

##### トナー 14 ～ 17 の製造

トナー 1 の製造例 1 において芯粒子および微小粒子を表 3 に示した通りに変更する以外は、トナー 1 の製造と同様に 14 ～ 17 を得た。

##### トナー 18 の製造

トナー 1 の製造において過硫酸アンモニウム塩を除いた以外は同様の方法でトナー 18 を得た。

第 3 図にトナー 18 の粒子構造を示す写真を示した。大きさの尺度は写真中に示した。

(以下、余白)

- 36 -

#### キャリアの製造例(バインダ型キャリア)

成分	重量部
----	-----

ポリエステル樹脂 100  
(軟化点、123℃; ガラス軟化点、65℃、AV23、OHV40)

無機磁性粉 500  
(戸田工業社製: EPT-1000)

カーボンブラック 2  
(三菱化成社製: MA # 8)

上記材料をヘンシェルミキサーにより充分混合、粉碎し、次いでシリンダ部 180℃、シリンダヘッド部 170℃に設定した押し出し混練機を用いて、熔融、混練した。混練物を冷却後ジェットミルで微粉碎したのち、分級機を用いて分級し、平均粒径 5.5μm の磁性キャリアを得た。

##### 諸特性に対する評価

表 4 に示す所定のトナー 1 ～ 13 および上記キャリアをトナー/キャリア = 7/93 の割合で混合し、さらにトナー 100 重量部に対してコロイダルシリカ R-972 (日本アエロジル社製); 0.1 重量部で後処理を行ない 2 成分系現像剤を調製し、

- 38 -

以下に述べる評価を行った。

なお、-帯電性トナーとの組み合わせの現像剤に対してはEP-570Z(ミノルタカメラ社製)、+帯電性トナーとの組み合わせの現像剤に対してはEP-470Z(ミノルタカメラ社製)を用いて評価を行った。なお、各評価結果は表4に示した。

#### ① 画質評価

前記した通り各種トナーおよびキャリアの組合せにおいて、上記複写機を用いて画出しを行なった。条件としては、データクエスト社の標準チャートを適性露光条件下でコピーし、次に示す方法で画質の評価を行なった。

画質の評価は、データクエスト社標準チャートにより、階調性、解像力、ライン再現性、画像上のキメの細かさ等を総合評価してランク付けを行なった。

さらに、この画像評価においては、光沢度を目視で判断し、適正、不適正に対しても評価基準に加えた。

画質、光沢度ともに△ランク上で実用上使用可

能であるが、○が望ましい(表4)。

#### ② 耐刷テスト

表4に示した現像剤を用いて1万枚の耐刷テストを行なった。

このときのトナー帯電量とかぶりを評価した。

さらに、感光体表面の汚染度も評価した。△ランク以上で実用上、使用可能であるか○であることが望ましい(表4)。

#### ③ 耐高温オフセット性

EP-570ZおよびEP-470Zの定着器の温度を変化させ画質テストと同様に画像を出し、オフセットの発生を目視にて判断した。

評価は240℃の定着ローラーでオフセットの発生にないものを◎、220℃の定着ローラーでオフセットの発生しないものを○、200℃の定着ローラーでオフセットの発生しないものを△、200℃の定着ローラーでオフセットの発生したものを×とした(表4)。

#### ④ 耐熱テスト

各トナーを50ccポリビンに5g入れ、50℃

-39-

の環境下に24時間保管した後の凝集性で判断し、ランク付けを行なった。△以上で実用上可能であるが、○が好ましい範囲である(表4)。

#### ⑤ クリーニング性

前記①の画質評価の際、生じる画像上のクリーニング不良の程度の差により目視でランク付けを行なった。○は耐刷時を含め、クリーニング不良が発生しなかったもの、△は初期はクリーニング不良が発生しなかったものの耐刷時においてクリーニング不良が発生するもの、×は初期によりクリーニング不良が発生したものを示す(表4)。

#### ⑥ 定着性

初期画像を紙とOHPシート上にコピーし定着性の評価を行った。定着強度は砂消しゴムを用いて、20回以上こすっても画像が乱れなかったものを◎、15回～20回を○、5回～15回を△、それ以下を×とした(表4)。

#### ⑦ 帯電量

結果を表4に示した。

-40-

表 4

	トナー	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	画質	クリーニング性	定着性	耐久性	耐熱性	凝集性
実施例1	1	-12	○	○	○	○	○	-
実施例2	2	+13	○	○	○	○	○	+
実施例3	3	-13	○	○	○	○	○	-
実施例4	4	+13	○	○	○	○	○	+
実施例5	5	+13	○	○	○	○	○	+
実施例6	6	+13	○	○	○	○	○	+
実施例7	14	+13	○	○	○	○	○	+
実施例8	15	+13	○	○	○	○	○	+
実施例9	16	-12	○	○	○	○	○	-
実施例10	17	+13	○	○	○	○	○	+
比較例1	7	-8	×	×	○	-	△	-
比較例2	8	+10	△	△	△	×	△	+
比較例3	9	+12	○	○	○	×	×	+
比較例4	10	+13	×	○	×	-	○	+
比較例5	11	+13	×	○	×	-	○	+
比較例6	12	+13	×	○	×	-	○	+
比較例7	13	+4	×	×	○	-	×	+
比較例8	18	-7	×	×	△	×	×	-

表4中において、実施例7および8はEP-470の定着器を熱ロールにかえ面圧150kg/cm<sup>2</sup>の圧力定着器に改良したものを用いて各種評価を行った。

-41-

-42-

また実施例9についてはEP-870Zをシステム速度45cm/secに改良したもの（ただし定着器のヒーター容量の変更はない）を用いて各種評価を行った。

#### 発明の効果

本発明のトナーは帯電性、定着性、クリーニング性、耐熱性に優れている。特に定着性に優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はトナー2の粒子構造を示す写真である。

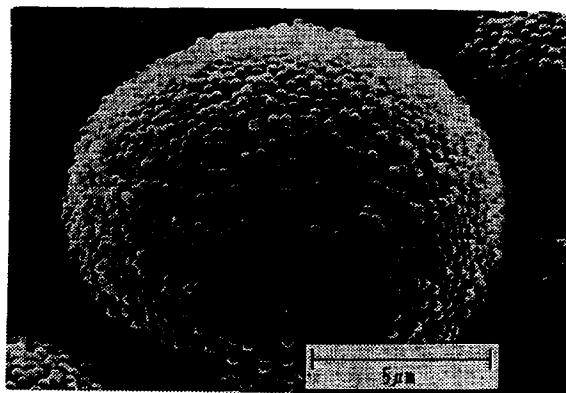
第2図はトナー13の粒子構造を示す写真である。

第3図はトナー18の粒子構造を示す写真である。

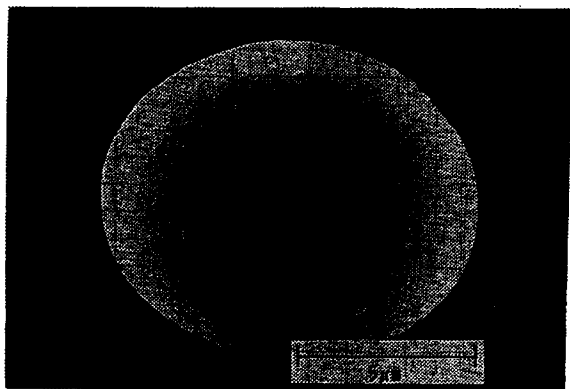
特許出願人 松本油脂製薬株式会社

代理人 弁理士 青山 葆 ほか2名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

